第36講

4　弱酸（弱塩基）を使用する中和と平衡

⑵　緩衝溶液

弱酸HAに強塩基NaOHを滴下していく中和滴定で考える。

中和点前のコニカルビーカーの中は，未反応の弱酸HAと中和反応して生成した塩NaAの混合溶液である。

このような，弱酸とその塩の混合溶液または弱塩基とその塩の混合溶液は緩衝溶液とよばれる。それは，少量の酸や塩基を加えてもpHがほぼ一定に保たれる性質（緩衝作用）をもつからである。

C_a mol/Lの弱酸HAとC_S mol/Lの塩NaAの混合溶液を考える。

塩は水中で完全電離しているため，混合溶液中にはA^-イオンが多数存在しており，弱酸の電離が抑制された状態になっている。

よって$[HA] \fallingdotseq C_a$，$[A^-] \fallingdotseq C_S$の近似が成立し，

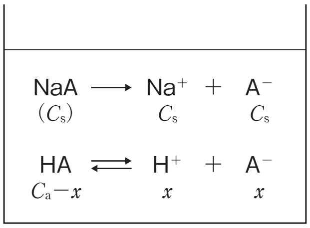
弱酸の電離定数K_aは

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \fallingdotseq \frac{[H^+]C_S}{C_a}$$

となるため，水素イオンの濃度は

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s}$$

となる。



（単位：mol/L）

緩衝溶液に少量の酸や塩基を加えても，pHがほぼ一定に保たれるのは，

H^+を加えると

$$A^- + H^+ \longrightarrow HA$$

OH^-を加えると

$$HA + OH^- \longrightarrow H_2O + A^-$$

が起こり，溶液中のH^+やOH^-の濃度はほとんど変化しないためである。

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第36講　演習問題

9

〔Ⅰ〕 以下の問いに答えよ。ただし，安息香酸の電離定数K_aは6.5×10^{-5}mol/Lとし，必要であれば次の数値を用いよ。$\log_{10}6.5=0.81$，$\log_{10}2=0.30$

⑴　0.010mol/Lの安息香酸カリウム水溶液50mLと0.020mol/Lの安息香酸水溶液50mLを混合した水溶液をつくった。この混合水溶液のpHの値を有効数字２桁で求めよ。

⑵　この混合水溶液に，0.50mol/Lの水酸化カリウム水溶液を1.0mL加えた。そのときpHの値を有効数字２桁で求めよ。

⑶　⑴の混合水溶液が示したのと同様の性質を持つものをすべて選べ。

①　血液　②　蒸留水　③　水道水　④　食塩水　⑤　エタノール
⑥　セッケン水　⑦　デンプン水溶液　⑧　グルコース水溶液
⑨　硫酸と硫酸ナトリウムの混合水溶液
⑩　アンモニアと塩化アンモニウムの混合水溶液

〔Ⅱ〕 次の文章を読んで設問に答えよ。

リン酸は水に溶かすと次に示すように段階的に電離をする。

⑴　$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$　$K_1=7.6\times10^{-3}$mol/L
⑵　$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$　$K_2=6.2\times10^{-8}$mol/L
⑶　$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$　$K_3=2.5\times10^{-13}$mol/L

ここで，K_1，K_2，K_3はそれぞれの反応の25℃における平衡定数（電離定数）である。水素イオン濃度に対して水素イオン指数を$\mathrm{pH}=-\log_{10}[H^+]$と定義したように，平衡定数に関しても$\mathrm{p}K=-\log_{10}K$と定義すると，$\mathrm{p}K_1=2.1$，$\mathrm{p}K_2=7.2$，$\mathrm{p}K_3=12.6$になる。

中性付近においては，$[H_2PO_4^-]$や$[HPO_4^{2-}]$に比べて，$[H_3PO_4]$や$[PO_4^{3-}]$は低いので，３つの電離平衡の中で⑵の寄与だけを考えることができる。

⑵の平衡の式　$\dfrac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}=K_2$　の両辺を対数に変換して，

$\mathrm{pH}=\mathrm{p}K_2+\log_{10}($　ハ　$)$

と表される。この式から$[HPO_4^{2-}]=[H_2PO_4^-]$のとき，pHは（　ニ　）であることがわかる。

問１　空欄ハ，ニを埋めよ。ニは数値で答えよ。

問２　0.10mol/L NaH_2PO_4水溶液1.0LにNaOHを加えてpH＝7.2の溶液をつくりたい。何gのNaOHが必要か。有効数字２桁で求めよ。

問３　0.10mol/L NaH_2PO_4水溶液1.0LにNaOHを加えてpH＝8.0の溶液をつくった。この水溶液中に最も多く含まれるイオンは何か。以下の中から一つ選べ。
水のイオン積は$K_w=1.0\times10^{-14}(\mathrm{mol/L})^2$である。$Na^+$を除いて考えよ。

A．$H_2PO_4^-$　B．HPO_4^{2-}　C．PO_4^{3-}　D．H^+　E．OH^-

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第36講　確認テスト

1　次の操作を行ったとき，生成する溶液が緩衝作用を示さないものはどれか。次の㋐～㋓から一つ選べ。

㋐　アンモニアと塩化アンモニウムの混合水溶液に少量の塩酸を加えた。
㋑　ギ酸とギ酸ナトリウムの混合水溶液に少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えた。
㋒　硫酸水素ナトリウムと硫酸ナトリウムの混合水溶液に少量の塩酸を加えた。
㋓　炭酸と炭酸水素ナトリウムの混合水溶液に少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えた。

2　酢酸4.0×10^{-2}mol/Lと酢酸ナトリウム4.0×10^{-2}mol/Lを各々500mLずつ混合して1.0Lの溶液としたとき，pHは【A】となる。この溶液に5.0mol/Lの塩酸2.0mLを加えるとpHは【B】となる。【A】および【B】に最も近い数値の組み合わせは右の㋐～㋓のうちのどれか。ただし，酢酸の電離定数は2.8×10^{-5}mol/L，$\log 2.8=0.45$，$\log 3=0.47$とする。

	【A】	【B】
㋐	4.4	3.9
㋑	4.4	4.0
㋒	4.6	4.1
㋓	4.6	4.3

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第36講　演習問題

9

〔Ⅰ〕（1）3.9

（2）4.5

（3）①，⑩

〔Ⅱ〕問１　ハ　$\frac{[HPO_4{}^{2-}]}{[H_2PO_4{}^{-}]}$　ニ　7.2

問２　2.0 g

問３　B

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第36講　確認テスト

1　ウ　　2　ウ

【解説】

1　緩衝溶液は，弱酸とその塩，弱塩基とその塩の混合溶液である。

硫酸は強酸であるため，ウが間違い。

2　【A】　酸と塩の濃度が等しいため，

$[H^+] = K_a = 2.8 \times 10^{-5}$ mol/L

よって $pH = 5 - \log 2.8 = \boxed{4.55}$

【B】　塩酸を加えても全体の体積は1.0Lのままと考えると，塩酸は 1.0×10^{-2} mol/L。

この塩酸が酢酸ナトリウムと反応して酢酸になるため，

酢酸ナトリウム：$2.0 \times 10^{-2} - 1.0 \times 10^{-2} = 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L

酢酸：$2.0 \times 10^{-2} + 1.0 \times 10^{-2} = 3.0 \times 10^{-2}$ mol/L

よって，

$$[H^+] = K_a \times \frac{C_a}{C_s} = 2.8 \times 10^{-5} \times \frac{3.0 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^{-2}}$$

$$= 2.8 \times 3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$pH = 5 - \log 2.8 - \log 3 = \boxed{4.08}$$

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。